

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 4月 9日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第102547号

出 願 人

Applicant (s):

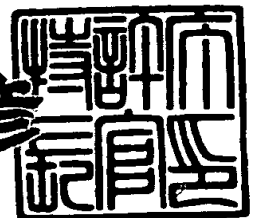
株式会社日本自動車部品総合研究所  
株式会社デンソー



2000年 4月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3024271

【書類名】 特許願

【整理番号】 TIA1662

【提出日】 平成11年 4月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 21/16

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

    【氏名】 小池 和彦

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

    【氏名】 中西 友彦

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

    【氏名】 上田 剛志

【特許出願人】

    【識別番号】 000004695

    【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

    【代表者】 旭 太郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000004260

    【氏名又は名称】 株式会社デンソー

    【代表者】 岡部 弘

【代理人】

    【識別番号】 100067596

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 伊藤 求馬

    【電話番号】 052-583-1620

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006334

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105130

【包括委任状番号】 9105118

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コーディエライトハニカム構造体とその製造方法およびコーディエライトハニカム構造触媒

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コーディエライト組成を主成分として含有するコーディエライトハニカム構造体であって、コーディエライトの結晶格子中に酸素欠陥を有し、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が47重量%未満であることを特徴とするコーディエライトハニカム構造体。

【請求項2】 上記酸素欠陥が、減圧雰囲気、還元雰囲気、または低酸素濃度雰囲気中で焼成することにより形成される請求項1記載のコーディエライトハニカム構造体。

【請求項3】 上記酸素欠陥が、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の小さい元素で置換することにより形成される請求項1記載のコーディエライトハニカム構造体。

【請求項4】 コーディエライト結晶の結晶軸のうち、 $b_0$  軸の格子定数が16.99より小さい請求項1ないし3いずれか記載のコーディエライトハニカム構造体。

【請求項5】 コーディエライト組成を主成分として含有するコーディエライトハニカム構造体であって、コーディエライトの結晶格子中に格子欠陥を有し、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が48重量%より多いことを特徴とするコーディエライトハニカム構造体。

【請求項6】 上記格子欠陥が、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換することにより形成される請求項5記載のコーディエライトハニカム構造体。

【請求項7】 コーディエライト結晶の結晶軸のうち、 $b_0$  軸の格子定数が16.99より大きいまたは16.99より小さい請求項5または6記載のコーディエライトハニカム構造体。

【請求項8】 コーディエライト組成を主成分として含有するコーディエライトハニカム構造体であって、アモルファス相と結晶相の境界近傍に多数の微細

なクラックを有することを特徴とするコーディエライトハニカム構造体。

【請求項 9】 上記微細なクラックが幅 100 nm 以下であり、熱衝撃を与えることによって形成される請求項 8 記載のコーディエライトハニカム構造体。

【請求項 10】 コーディエライト組成を主成分として含有するコーディエライトハニカム構造体を製造する方法において、Si 源、Al 源、Mg 源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、減圧雰囲気または還元雰囲気中で焼成することを特徴とするコーディエライトハニカム構造体の製造方法。

【請求項 11】 コーディエライト組成を主成分として含有するコーディエライトハニカム構造体を製造する方法において、コーディエライト化原料となる Si 源、Al 源、Mg 源の少なくとも一部に、Si、Al、Mg の少なくとも一種類を含み酸素を含まない化合物を使用し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、酸素濃度 1 % 以下の低酸素濃度雰囲気中で焼成することを特徴とするコーディエライトハニカム構造体の製造方法。

【請求項 12】 コーディエライト組成を主成分として含有するコーディエライトハニカム構造体を製造する方法において、コーディエライト化原料となる Si 源、Al 源、Mg 源の一部を、コーディエライトの構成元素である Si、Al、Mg の代わりにこれら元素より価数の小さな元素を含む化合物で置換し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、減圧雰囲気、還元雰囲気、酸素含有雰囲気または酸素非含有雰囲気中で焼成することを特徴とするコーディエライトハニカム構造体の製造方法。

【請求項 13】 コーディエライト組成を主成分として含有するコーディエライトハニカム構造体を製造する方法において、コーディエライト化原料となる Si 源、Al 源、Mg 源の一部を、コーディエライトの構成元素である Si、Al、Mg の代わりにこれら元素より価数の大きな元素を含む化合物で置換し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、大気雰囲気中で焼成することを特徴とするコーディエライトハニカム構造体の製造方法。

【請求項 14】 コーディエライト組成を主成分として含有するコーディエライトハニカム構造体を製造する方法において、Si 源、Al 源、Mg 源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂して焼成した後、所定温度に加熱し、次い

で急冷することを特徴とするコーディエライトハニカム構造体の製造方法。

【請求項 15】 コーディエライト組成を主成分として含有するコーディエライトハニカム構造体を製造する方法において、Si 源、Al 源、Mg 源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成し、冷却する過程で、所定温度から急冷することを特徴とするコーディエライトハニカム構造体の製造方法。

【請求項 16】 上記所定温度と急冷後の温度の差が 900℃以下である請求項 14 または 15 記載のコーディエライトハニカム構造体の製造方法。

【請求項 17】 請求項 1 ないし 9 いずれか記載のコーディエライトハニカム構造体に、触媒成分を担持させてなるコーディエライトハニカム構造触媒。

【請求項 18】 上記触媒成分を水よりも表面張力の小さな溶媒を用いて担持させる請求項 17 記載のコーディエライトハニカム構造触媒。

【請求項 19】 上記コーディエライト組成は、理論組成が  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  で表される請求項 1 ないし 18 いずれか記載のコーディエライトハニカム構造体とその製造方法およびコーディエライトハニカム構造触媒。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車エンジン等の内燃機関の排ガス浄化用触媒において、触媒成分を担持する担体として使用されるコーディエライトハニカム構造体とその製造方法、およびコーディエライトハニカム構造体を用いた触媒に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

排ガス規制が強化されるのに伴い、エンジンスタート直後の炭化水素排出量を低減するため、触媒の早期活性化が要求されている。この要求に対応する方法の一つとして、触媒担体の熱容量を下げて、触媒を速やかに活性温度まで昇温させることが挙げられる。排ガス浄化用触媒の触媒担体としては、従来より、耐熱性に優れたコーディエライトのハニカム構造体を用いられ、その表面をγ-アルミナで被覆（コート）して使用している。これは、コーディエライトハニカム構造

体が比表面積が小さく、そのままでは必要な量の触媒成分を担持させることができないため、比表面積が大きい $\gamma$ -アルミナをコーディエライトハニカム構造体のセル壁表面にコートした後、Pt等の触媒成分を担持させている。

## 【0003】

従来のコーディエライトハニカム構造体における、熱容量の低減方法には、セル壁厚の薄肉化がある。これにより熱容量を低減することは可能であるが、セル壁表面への $\gamma$ -アルミナのコート量は同じであるため、熱容量の低減効果が小さくなってしまう不具合があった。また、コーディエライトハニカム構造体のセル壁厚を薄くすることにより、圧損を低減する効果も期待できるが、 $\gamma$ -アルミナのコートによって、熱容量の場合と同様に低減効果が小さくなってしまう。加えて、コーディエライトハニカム構造体自体の熱膨張係数は約 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度と小さいものの、 $\gamma$ -アルミナをコートすると、触媒担体としての熱膨張係数は約 $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度に大きくなる。そのため、耐熱衝撃性がコーディエライトハニカム構造体のみの場合より大幅に低下する問題があった。

## 【0004】

そこで、コーディエライトハニカム構造体自体の比表面積を向上させ、 $\gamma$ -アルミナの塗布を必要としないコーディエライトハニカム構造体を得る方法が、種々検討されている。例えば、特公平5-50338号公報には、コーディエライトハニカム構造体を酸処理および熱処理することにより、比表面積を向上させる方法が開示されている。この方法により、比表面積が $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下から約 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度まで向上することが記載されているが、この方法では、コーディエライトハニカム構造体の強度が著しく低下する問題がある。これは、酸処理により、コーディエライトから $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を選択的に溶出されることにより比表面積を向上させているため、コーディエライトの結晶格子そのものが破壊されてしまうからで、その結果としてハニカム構造体としての強度が低下することになる。

## 【0005】

排ガス浄化用触媒コンバータに組付けるためには、ハニカム構造体の流路方向の圧壊強度が $10 \text{ MPa}$ 以上必要である。この要求を満たそうとすると、上記従

来方法の処理を施したコーディエライトハニカム構造体は、セル密度400 cpsiでセル壁厚を150  $\mu$ mより薄くすることができない。セル密度400 cpsiでセル壁厚150  $\mu$ mのコーディエライトハニカム構造体の熱容量は、同じセル密度でセル壁厚120  $\mu$ mのコーディエライトハニカム構造体を180 g/Lの $\gamma$ -アルミナで被覆したものと同等の熱容量であり、セル密度400 cpsiでセル壁厚85  $\mu$ mのコーディエライトハニカム構造体が製造可能な現状を踏まえると、上記従来方法では、触媒担体としての熱容量の低減に効果があるとはいえない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記実情から、セル壁厚が120  $\mu$ m以下で、流路方向の圧壊強度が10 MPa以上であり、しかも $\gamma$ -アルミナで被覆することなしに必要な量の触媒成分を担持させることが可能なコーディエライトハニカム構造体を得ることが望まれている。すなわち、本発明の目的は、コーディエライトハニカム構造体それ自体に必要な量の触媒成分を担持可能とすることにより、比表面積増加のために $\gamma$ -アルミナでコートする必要をなくし、自動車の排ガス浄化用触媒等の触媒担体に用いられて、熱容量および圧損を低減できるとともに、熱膨張係数を低下させることができるコーディエライトハニカム構造体およびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1の発明は、コーディエライト組成を主成分として含有するコーディエライトハニカム構造体であって、コーディエライトの結晶格子中に酸素欠陥を有し、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が4.7重量%未満であることを特徴とする。

【0008】

請求項1のコーディエライトハニカム構造体は、結晶格子中に酸素欠陥を有するもので、この酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持することが可能である。この効果を得るには、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が4



7重量%未満となるようにし、 $\gamma$ -アルミナをコートすることなく必要量の触媒成分を担持させることができる。上記酸素欠陥の大きさは数オングストローム以下であり、酸処理を行う従来の方法のようにコーディエライトの結晶格子が破壊されることがないため、ハニカム構造体の強度を低下させることはない。これにより、流路方向の圧壊強度10.0MPa以上を確保し、しかもセル壁厚を薄くすることによる熱容量および圧損の低減効果を十分発揮できる。また、流路方向の熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下と小さく、耐熱衝撃性が向上する。

#### 【0009】

請求項2では、請求項1における上記酸素欠陥を、減圧雰囲気、還元雰囲気、または低酸素濃度雰囲気中で焼成することにより形成する。あるいは、請求項3のように、上記酸素欠陥が、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の小さい元素で置換することにより形成されるものであってもよい。いずれの場合も、コーディエライトハニカム構造体を構成する酸素の不足によって酸素欠陥が形成され、 $\gamma$ -アルミナをコートすることなく触媒成分の担持が可能になる。

#### 【0010】

請求項4では、コーディエライト結晶の結晶軸のうち、 $b_0$ 軸の格子定数が16.99より小さいものとする。コーディエライト結晶格子に含まれる酸素の量が少なくなると、結晶格子の変形により $b_0$ 軸の格子定数が小さくなる。この $b_0$ 軸の格子定数が16.99より小さくなるようにすることで、上記酸素欠陥の形成による上記効果が得られる。

#### 【0011】

請求項5の発明は、コーディエライト組成を主成分として含有するコーディエライトハニカム構造体であって、コーディエライトの結晶格子中に格子欠陥を有し、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が48重量%より多いことを特徴とする。

#### 【0012】

請求項5のコーディエライトハニカム構造体のように、結晶格子中に格子欠陥を有することによっても本発明の課題を解決することができる。コーディエライ

ト結晶格子に含まれる酸素の量が多くなり48重量%を越えると、結晶格子が整列できずに格子歪や金属空格子点といった格子欠陥が生じ、これによって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。上記格子欠陥も数オングストローム以下の大きさで、ハニカム構造体としての強度を低下することはない。よって、 $\gamma$ -アルミナをコートすることなく触媒担体として使用して、熱容量および圧損の低減、低熱膨張係数といった効果を得ることができる。

【0013】

請求項6では、上記格子欠陥を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換することにより形成する。これにより、結晶格子中に過剰な酸素が取り込まれて、上記格子欠陥が形成され、 $\gamma$ -アルミナをコートすることなく触媒成分の担持が可能になる。

【0014】

請求項7では、上記格子欠陥を有する構成において、コーディエライト結晶の結晶軸のうち、 $b_0$  軸の格子定数が16.99より大きいまたは小さいものとする。コーディエライト結晶格子に含まれる酸素の量が多くなると、結晶格子の変形により $b_0$  軸の格子定数が大きくまたは小さくなる。この $b_0$  軸の格子定数が16.99より大きくまたは小さくなるようにすることで、上記格子欠陥の形成による上記効果が得られる。

【0015】

請求項8の発明は、コーディエライト組成を主成分として含有するコーディエライトハニカム構造体であって、アモルファス相と結晶相の境界近傍に多数の微細なクラックを有することを特徴とする。

【0016】

請求項8のコーディエライトハニカム構造体のように、多数の微細なクラックを有することによっても本発明の課題を解決することができる。この微細なクラックはアモルファス相と結晶相の境界近傍に多数形成されるもので、ごく微細なものであれば、ハニカム構造体としての強度を低下することなく、必要量の触媒成分を担持することが可能となる。よって、 $\gamma$ -アルミナをコートすることなく

触媒担体として使用して、熱容量および圧損の低減、低熱膨張係数といった効果を得ることができる。

【0017】

請求項9では、上記微細なクラックが幅100nm以下であり、熱衝撃を与えることによって形成されるものとする。ハニカム構造体の強度を維持するためには、上記微細なクラックを幅100nm以下とするのがよく、ハニカム構造体を加熱、急冷して熱衝撃を与えることによって形成することができる。

【0018】

請求項10はコーディエライトハニカム構造体を製造する方法であり、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、減圧雰囲気または還元雰囲気中で焼成する。減圧雰囲気または還元雰囲気とすると、焼成過程で原料中の酸素が抜け出して酸素が不足し、コーディエライト結晶に酸素欠陥を有する請求項1のコーディエライトハニカム構造体を製造することができる。

【0019】

請求項11の製造方法では、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の少なくとも一部に、Si、Al、Mgの少なくとも一種を含み酸素を含まない化合物を使用し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、酸素濃度1%以下の低酸素濃度雰囲気中で焼成する。この方法でも、酸素を含まない原料を使用し、焼成雰囲気の酸素濃度を低くすることで、同様の酸素不足が生じ、酸素欠陥を有する請求項1のコーディエライトハニカム構造体を得られる。

【0020】

請求項12の製造方法では、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりにこれら元素より価数の小さな元素を含む化合物で置換し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、減圧雰囲気、還元雰囲気、酸素含有雰囲気または酸素非含有雰囲気中で焼成する。

【0021】

Si、Al、Mgの一部を価数の小さな元素で置換すると、正電荷の不足を補

うために負電荷を有する酸素を放出し、酸素欠陥を有する請求項1のコーディエライトハニカム構造体を得られる。この場合、コーディエライトを構成するのに必要な酸素は原料中に含まれる酸素で足りるため、焼成雰囲気中の酸素濃度には影響されず、焼成雰囲気は酸素含有雰囲気でも酸素非含有雰囲気中でもよい。また、焼成雰囲気を減圧雰囲気または還元雰囲気とすると、元素置換により形成される酸素欠陥に加え、酸素不足による酸素欠陥が形成される。

#### 【0022】

請求項13の製造方法では、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりにこれら元素より価数の大きな元素を含む化合物で置換し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、大気雰囲気中で焼成する。Si、Al、Mgの一部を価数の大きな元素で置換すると、正電荷が過剰となり負電荷を有する酸素を取り込む。これにより、結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子欠陥を有する請求項5のコーディエライトハニカム構造体を得られる。

#### 【0023】

請求項14の製造方法では、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂して焼成した後、所定温度に加熱し、次いで急冷する。コーディエライトハニカム構造体では結晶相の周りにアモルファス相が層状に存在しており、これを加熱した後、急冷して熱衝撃を与えると、結晶相とアモルファス相の境界付近に熱応力が作用する。これにより多数の微細なクラックを有する請求項8のコーディエライトハニカム構造体を得られる。

#### 【0024】

請求項15の製造方法では、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成し、冷却する過程で、所定温度から急冷する。焼成したコーディエライトハニカム構造体を冷却する過程で、熱衝撃を与えることによっても、多数の微細なクラックを有する請求項8のコーディエライトハニカム構造体を得られ、工程を簡略化することができる。

#### 【0025】

請求項16の製造方法では、請求項14、15の方法における上記所定温度と

急冷後の温度の差を900℃以下とする。熱衝撃の温度差が大きすぎると、クラックが大きくなって強度が低下するが、温度差を900℃以下とすることで、幅100nm以下の微細なクラックとすることができる。

【0026】

請求項17の発明は、請求項1ないし9のコーディエライトハニカム構造体に、触媒成分を担持させてなるコーディエライトハニカム構造触媒である。具体的には、請求項18のように、コーディエライトハニカム構造体に、上記触媒成分を水よりも表面張力の小さな溶媒を用いて担持させる。

【0027】

本発明のコーディエライトハニカム構造体は、触媒担体として好適であり、 $\gamma$ -アルミナのコートなしに、0.1g/L以上の触媒成分を担持可能である。このようにして得られるコーディエライトハニカム構造触媒は、低熱容量、低圧損であるとともに、熱膨張係数が低く、強度も十分である。

【0028】

請求項19の発明のように、請求項1～18の発明における上記コーディエライト組成は、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるものとする。

【0029】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明のコーディエライトハニカム構造体は理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーディエライトを主成分として含有する。本発明のコーディエライトハニカム構造体の特徴は、(1)結晶格子中に欠陥(酸素欠陥と格子欠陥)を有する、あるいは(2)アモルファス相と結晶相の境界近傍に多数の微細なクラックを有する点にあり、これらにより $\gamma$ -アルミナでコートすることなく、直接、触媒成分の担持が可能である。

【0030】

まず、(1)の特徴を有するコーディエライトハニカム構造体について説明する。触媒成分の担持を可能とする欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥がある。このう

ち、酸素欠陥は、コーディエライト結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。必要量の触媒成分の担持を可能とするには、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が47重量%未満となるようにするのがよい。

## 【0031】

格子欠陥は、コーディエライト結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。具体的には、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が48重量%より多くなるようにするのがよい。

## 【0032】

結晶格子に欠陥を有するコーディエライトハニカム構造体は、ハニカム構造体の焼成雰囲気調整することによって、あるいは特定の出発原料を用いることによって、製造することができる。このうち、酸素欠陥については、①焼成雰囲気を減圧または還元雰囲気とする、②コーディエライト化原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気で焼成する、③酸素以外のコーディエライトの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する、ことにより形成することができる。また、格子欠陥については、④酸素以外のコーディエライトの構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換する、ことにより形成することができる。以下、これらの形成方法について順に説明する。

## 【0033】

まず、①の方法により、酸素欠陥を有するコーディエライトハニカム構造体を製造する場合、出発原料としては、コーディエライト化原料として一般に用いられる材料、例えば、タルク ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ )、カオリン ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )、カオリンの仮焼物(仮焼カオリン)、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、水酸化アルミニウム ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) 等を使用することができる。これら化合物以外にも、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgのうち少なくとも1種類を含む酸化物、水酸化物等をSi源、Al源、Mg源として用いることができる。

## 【0034】

これらコーディエライト化原料を、上記理論組成となるように調合し、バインダ、潤滑剤、保湿剤等の成形助剤、および水を添加して混練し、押出成形することによりハニカム形状に成形する。この成形体を大気中で約500℃以上に加熱し、脱脂した後、減圧雰囲気または還元雰囲気で焼成してハニカム構造体とする。減圧雰囲気で焼成する場合、真空度は4000Pa（30Torr）程度ないしそれ以下とするのがよく、焼成は、通常、約1350℃以上で、2時間以上保持することによって行う。

## 【0035】

減圧雰囲気で焼成することにより、焼成時の反応過程で原料中に含まれる酸素が気体となって出ていくため、コーディエライト結晶を構成するための酸素が不足して、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。還元雰囲気で焼成する場合も同様であり、水素等の還元ガス雰囲気中で、上記と同様の条件で焼成すると、焼成時の反応過程で原料中に含まれる酸素が還元ガスと反応して抜け出す。このため、コーディエライト結晶を構成するための酸素が不足して、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。コーディエライト化原料として、酸化物のみを用いた場合には、原料中に含まれる酸素のみでコーディエライト結晶を構成するための酸素をまかなうことが可能であるため、減圧雰囲気または還元雰囲気として酸素を取り除く必要がある。

## 【0036】

②の方法により、酸素欠陥を有するコーディエライトハニカム構造体を製造する場合には、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の少なくとも一部に、Si、Al、Mgの少なくとも1種類を含み酸素を含まない化合物を使用する。これら化合物としては、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも1種類を含む窒化物、フッ化物または塩化物等のハロゲン化合物等が挙げられ、Si源、Al源、Mg源のうち、少なくとも1種類について、その一部または全部を酸素を含まない上記化合物とすればよい。その他のコーディエライト化原料は、上記①の方法と同様のものが使用できる。

## 【0037】

このコーディエライト化原料を上記理論組成となるように調合し、上記①の方法と同様にしてハニカム状に成形、脱脂した後、低酸素濃度雰囲気で焼成する。雰囲気中の酸素濃度は、好ましくは1%以下とし、これにより、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。コーディエライト化原料として酸素を含まない化合物を使用すると、原料中に含まれる酸素だけでは、コーディエライト結晶を構成するための酸素が不足する。そこで、不足する酸素を焼成雰囲気から補給しようとするが、焼成雰囲気の酸素濃度が低いため、反応過程においてコーディエライト結晶を構成するために必要とされるだけの酸素が十分に供給されず、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成されることになる。

#### 【0038】

このようにコーディエライト化原料として酸素を含まない化合物を使用した場合において、低酸素濃度雰囲気で焼成する代わりに、①の方法のように、減圧雰囲気または還元雰囲気で焼成することもできる。この場合も、反応過程においてコーディエライト結晶を構成するために必要な酸素が十分に供給されないために、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。

#### 【0039】

③の方法では、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の小さい元素で置換することにより、酸素欠陥を形成する。この方法によりコーディエライトハニカム構造体を製造する場合は、Si源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりにこれら元素より価数の小さな元素を含む化合物で置換したコーディエライト化原料を使用する。コーディエライトの構成元素の価数は、それぞれ、Si(4+)、Al(3+)、Mg(2+)であるので、このうち少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素を含む化合物とすればよい。これら化合物は、酸化物、水酸化物、窒化物、ハロゲン化物等のいずれを用いてもよく、それ以外のSi源、Al源、Mg源は、通常の原料を用いて、コーディエライト化原料を調製する。これを、同様の方法でハニカム状に成形、脱脂した後、焼成する。焼成雰囲気は、減圧雰囲気、還元雰囲気、大気雰囲気等の酸素含有雰囲気あるいは酸素非含有雰囲気のいずれの雰囲気としてもよい。



コーディエライトの構成に必要な酸素は原料中に含まれ、また酸素欠陥は元素置換によるため、酸素濃度に影響されず、酸素濃度 0 ~ 1 0 0 % の範囲で酸素欠陥が形成される。

## 【 0 0 4 0 】

コーディエライトの構成元素は、 $\text{Si} (4+)$ 、 $\text{Al} (3+)$ 、 $\text{Mg} (2+)$  と正の電荷を有する。これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有する  $\text{O} (2-)$  を放出する。このように、コーディエライトの構成元素を価数の小さな元素で置換することによっても、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。

## 【 0 0 4 1 】

④の方法では、コーディエライトの構成元素である  $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$  の少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換することにより、格子欠陥を形成する。この方法によりコーディエライトハニカム構造体を製造する場合は、 $\text{Si}$  源、 $\text{Al}$  源、 $\text{Mg}$  源の一部を、コーディエライトの構成元素である  $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$  の代わりにこれら元素より価数の大きな元素を含む化合物で置換したコーディエライト化原料を使用する。この場合も、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$  の少なくとも 1 種類について、その一部を該元素より価数の大きな元素を含む化合物とし、それ以外の  $\text{Si}$  源、 $\text{Al}$  源、 $\text{Mg}$  源は、通常の原料を用いて、コーディエライト化原料を調製する。これを、同様の方法でハニカム状に成形、脱脂した後、焼成する。④の方法における焼成雰囲気は、大気雰囲気のように、酸素が十分に供給される雰囲気とする必要がある。

## 【 0 0 4 2 】

逆に、コーディエライトの構成元素を価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有する  $\text{O} (2-)$  を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子欠陥が形成される。

## 【 0 0 4 3 】

コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される場合、コーディエライトの単位結晶格子に含まれる酸素の量が、酸素欠陥を有しない単位結晶格子よりも少なくなる。また、酸素の抜けた部分がつぶれるように結晶格子が変形するため、コーディエライトの結晶軸の  $b_0$  軸の格子定数が小さくなる。一方、コーディエライト結晶格子に格子欠陥が形成される場合、コーディエライトの単位結晶格子に含まれる酸素の量が、格子欠陥を有しない単位結晶格子よりも多くなり、 $b_0$  軸の格子定数が変化する。具体的には、酸素欠陥が形成されることにより、ハニカム構造体の酸素量が 47 重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は、17.2 より少なくなり、コーディエライトの結晶軸の  $b_0$  軸の格子定数は 16.99 より小さくなる。また、格子欠陥が形成されることにより、ハニカム構造体の酸素量が 48 重量%を越えると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は、17.6 より多くなり、結晶軸の  $b_0$  軸の格子定数は 16.99 より大きくまたは小さくなる。

#### 【0044】

以上のように、本発明では、コーディエライト結晶格子に形成される酸素欠陥または格子欠陥によって、コーディエライトハニカム構造体に触媒成分を担持させることが可能となる。なお、これら欠陥の大きさは数オングストーム以下と考えられるため、窒素分子を用いた BET 法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない。

#### 【0045】

次に、(2) の特徴である、多数の微細なクラックを有するコーディエライトハニカム構造体について説明する。この微細なクラックは、コーディエライトハニカム構造体に熱衝撃を与えることによって、アモルファス相と結晶相の境界付近に多数形成されるもので、これにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。ハニカム構造体の強度を確保するためには、クラックは小さい方が好ましく、通常、幅が約 100 nm 以下、好ましくは幅が約 10 nm 程度ないしそれ以下とする。

#### 【0046】

熱衝撃を与える方法としては、コーディエライトハニカム構造体を加熱した後

、急冷する方法が用いられる。熱衝撃を与えるのは、コーディエライトハニカム構造体内に、コーディエライト結晶相およびアモルファス相が形成された後であればよく、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成して得られたコーディエライトハニカム構造体を、所定温度に再加熱し、次いで急冷する方法、あるいは、焼成して冷却する過程で、所定温度から急冷する方法のいずれを採用することもできる。熱衝撃によるクラックを発生させるには、通常、加熱温度と急冷後の温度の差（熱衝撃温度差）が約80℃以上であればよく、クラックの大きさは熱衝撃温度差が大きくなるのに伴い大きくなる。ただし、クラックが大きくなりすぎると、ハニカム構造体としての形状の維持が困難になるため、熱衝撃温度差は、通常、約900℃以下とするのがよい。

## 【0047】

コーディエライトハニカム構造体において、アモルファス相は結晶相の周りに層状に存在している。コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷することにより熱衝撃を与えると、アモルファス相と結晶相では熱膨張係数に差があるために、この熱膨張係数の差と熱衝撃の温度差に相当する熱応力が、アモルファス相と結晶相の界面付近に作用する。この熱応力にアモルファス相あるいは結晶相が耐えられなくなると、微細なクラックが発生する。

## 【0048】

以上のようにして製作される本発明のコーディエライトハニカム構造体は、内燃機関の排ガス浄化用触媒等における触媒担体として好適に使用され、γ-アルミナのコートなしに、0.1g/L以上の触媒成分を担持することができる。触媒成分を担持する場合には、触媒成分を溶媒に溶解して、コーディエライトハニカム構造体に含浸させ、欠陥やクラック等の細孔内に触媒成分を担持させる。触媒成分としては、Pt、Pd、Rh等の貴金属触媒、Cu、Fe等の卑金属触媒等が使用される。触媒成分を担持させるための溶媒は水でもよいが、本発明のコーディエライトハニカム構造体に形成される欠陥やクラック等の細孔が微細であるため、水よりも表面張力の小さな溶媒、例えばメタノール等のアルコール系溶媒を用いるとより好ましい。水のように表面張力の大きい溶媒は、細孔内に浸透

しにくいため、細孔を十分に活用できない場合があるが、表面張力の小さな溶媒を用いることで、微細な細孔内にも入り込むことができ、細孔を十分に活用して、0.5 g/L以上の触媒成分を担持することが可能である。

【0049】

【実施例】

(実施例1、比較例1)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、および水酸化アルミニウムの各粉末を使用し、これら出発原料をコーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混練して粘土状としたものを、押し出し成形機を用いて、セル壁厚100  $\mu\text{m}$ 、セル密度400 c p s i (1平方インチ当たりのセル個数)、直径50 mmのハニカム形状に成形した。このハニカム構造体を大気雰囲気中で800℃まで加熱して脱脂した後、真空度 $6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  ( $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ )まで減圧して、1390℃で2時間保持することにより焼成した(実施例1)。

【0050】

得られたハニカム構造体の酸素量、コーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数、コーディエライト結晶の結晶軸の $b_0$ 軸の格子定数、Pt担持量、ハニカム構造体の流路方向の熱膨張係数、および流路方向の圧壊強度を測定して、結果を表1に記した。ここで、ハニカム構造体の酸素量は、酸素・窒素同時分析装置で測定し、コーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数は、ハニカム構造体の酸素量から計算により求めた。コーディエライト結晶の結晶軸の $b_0$ 軸の格子定数は、X線回折の粉末法でのコーディエライト(020)面の回折ピーク位置から求めた。この際、回折ピーク位置の補正のため $\text{Mn}_2\text{O}_3$ を測定サンプルに添加し、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (112<sub>+</sub>面)を基準とした。

【0051】

Pt担持量は、Ptを担持させたハニカム構造体を粉砕して蛍光X線装置で測定した。この際、Ptを担持させるための溶媒として、水またはエタノールを用い、塩化白金酸を水とエタノールにそれぞれ0.1 mol/Lの濃度で溶解した

溶液に、ハニカム構造体を含浸、乾燥させた後、大気雰囲気中で 800℃、2 時間の熱処理を行って、Pt を担持させた。また、熱膨張係数の測定は押棒式熱膨張計法で行い、25℃から 800℃の間の平均の熱膨張係数で評価した。ハニカム構造体の流路方向の圧壊強度は、直径 1 インチで長さ 1 インチの円柱を切り出し、流路方向に荷重を加えて破壊された時点の圧力を圧壊強度とした。

## 【0052】

次に、比較のため、大気雰囲気中で 1390℃で 2 時間保持することにより焼成を行った以外は同様の方法でコーディエライトハニカム構造体を得た（比較例 1）。このハニカム構造体についても同様の評価を行い、結果を表 1 に併記した。表 1 に明らかなように、減圧雰囲気で焼成した実施例 1 では、比較例 1 に比べて、ハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の結晶軸の  $b_0$  軸の格子定数は小さくなっている。これにより、コーディエライト結晶から酸素が抜け出し、酸素欠陥が形成されていることがわかる。

## 【0053】

【表 1】

サンプル	焼成雰囲気	酸素量 (wt%)	酸素数	格子定数 $b_0$ (Å)	Pt 担持量 (g/L)		熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	圧壊強度 (MPa)
					水溶液	エタノール溶液		
比較例 1	大気雰囲気	47.0	17.2	16.99	0	0	0.47	18.0
実施例 1	減圧雰囲気 $6.7 \times 10^{-4} \text{Pa}$	45.0	16.5	16.96	1.00	13.79	0.92	11.9
実施例 2	水素雰囲気	42.5	15.5	16.94	1.14	14.81	0.99	10.2

【0054】

また、Pt 担持量は、比較例 1 では溶媒に水、エタノールのいずれを用いた場

合も、定量できないほど微量にしか Pt を担持できなかったが、実施例 1 では、溶媒が水の場合で  $1.00 \text{ g/L}$ 、溶媒がエタノールの場合は  $13.79 \text{ g/L}$  の Pt を担持することができた。これはハニカム構造体中の酸素欠陥が微小であるために、水のように表面張力が高い溶媒を用いると酸素欠陥近傍に Pt 溶液が接近しにくく、酸素欠陥中に Pt イオンが取り込まれにくいためと考えられる。また、実施例 1 の熱膨張係数は  $0.92 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  と触媒担体に必要とされる  $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  以下を満足し、流路方向の圧壊強度は、 $11.92 \text{ MPa}$  と触媒コンバータへの組付け荷重に耐えるのに必要とされる流路方向の圧壊強度  $10 \text{ MPa}$  を越えている。

## 【0055】

## (実施例 2)

実施例 1 と同様の方法でコーディエライト化原料をハニカム形状に成形し、脱脂を行った後、還元ガスである水素雰囲気中において、 $1390^{\circ}\text{C}$  で 2 時間保持することにより焼成した。得られたハニカム構造体の評価を同様に行い、結果を表 1 に併記した。

## 【0056】

表 1 に明らかなように、還元雰囲気焼成することにより、比較例 1 に比べて、ハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の  $b_0$  軸の格子定数は小さくなっており、酸素欠陥が形成されていることがわかる。このコーディエライトハニカム構造体に Pt を担持させたところ、溶媒が水の場合で  $1.14 \text{ g/L}$ 、溶媒がエタノールの場合は  $14.81 \text{ g/L}$  の Pt を担持することができた。また、熱膨張係数は  $0.99 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は  $10.2 \text{ MPa}$  で、ともに目標値を満足している。

## 【0057】

## (実施例 3～5、比較例 2～7)

コーディエライト化原料のうち、Si 源の 10% を酸素を含まない  $\text{Si}_3\text{N}_4$  とし、その他の Si 源、Al 源、Mg 源としてタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように

調合した。この原料を、実施例 1 と同様の方法で、ハニカム形状に成形し、脱脂した後、酸素濃度 1 % とした雰囲気、1390℃で 2 時間保持することにより焼成した（実施例 3）。また、コーディエライト化原料として、Al 源の 10 % を酸素を含まない  $AlF_3$  とし、さらにタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して同様の方法で焼成したもの（実施例 4）、コーディエライト化原料として、Mg 源の 10 % を酸素を含まない  $MgCl_2$  とし、さらにタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して同様の方法で焼成したもの（実施例 5）を製作し、得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価した。結果を表 2 に示す。

【0058】



【表 2】

サンプル	置換原料	焼成雰囲気	酸素量 (wt%)	酸素数	格子定数 $b_0$ (Å)	Pt 担持量 (g/L)		熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	圧壊強度 (MPa)
						水溶液	エタノール溶液		
実施例 3	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	酸素濃度:1%	46.0	16.8	16.98	0.35	3.04	0.89	13.3
実施例 4	AlF <sub>3</sub>	酸素濃度:1%	46.0	16.8	16.98	0.24	3.44	0.94	14.3
実施例 5	MgCl <sub>2</sub>	酸素濃度:1%	46.5	17.0	16.98	0.21	2.88	0.91	12.8
比較例 2	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	酸素濃度:3%	47.5	17.4	16.99	0	0	0.39	17.9
比較例 3	AlF <sub>3</sub>	酸素濃度:3%	47.0	17.2	16.99	0	0	0.86	17.6
比較例 4	MgCl <sub>2</sub>	酸素濃度:3%	48.0	17.6	16.99	0	0	0.83	17.5
比較例 5	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	酸素濃度:12%	47.0	17.2	16.99	0	0	0.32	18.1
比較例 6	AlF <sub>3</sub>	酸素濃度:12%	47.5	17.4	16.99	0	0	0.80	18.3
比較例 7	MgCl <sub>2</sub>	酸素濃度:12%	47.5	17.4	16.99	0	0	0.75	17.8
実施例 6	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	減圧雰囲気 6.7 $\times 10^{-4}$ Pa	46.0	16.8	16.96	1.80	5.56	0.85	11.0
実施例 7	AlF <sub>3</sub>	減圧雰囲気 6.7 $\times 10^{-4}$ Pa	45.5	16.6	16.93	3.10	14.62	0.97	15.1
実施例 8	MgCl <sub>2</sub>	減圧雰囲気 6.7 $\times 10^{-4}$ Pa	46.5	17.0	16.96	1.03	7.94	0.97	12.2
実施例 9	AlF <sub>3</sub>	水素雰囲気	43.0	15.7	16.94	1.01	12.14	0.96	10.9
実施例 10	MgCl <sub>2</sub>	水素雰囲気	44.5	16.3	16.96	1.26	10.91	0.98	10.7

【 0 0 5 9 】

また、比較のため、上記実施例 3～5 と同じコーディエライト化原料を用いてハニカム成形体を製作し、それぞれ酸素濃度 3 %、1 2 % の雰囲気で焼成した（比較例 2～7）。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表 2 に併記した。

#### 【0 0 6 0】

表 2 に明らかなように、酸素濃度 1 % で焼成した実施例 3～5 では、比較例 2～7 に比べて、ハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の  $b_0$  軸の格子定数が小さくなって、酸素欠陥が形成されていることがわかる。これに Pt を担持させたところ、溶媒が水の場合で 0. 2 1～0. 3 5 g/L、溶媒がエタノールの場合は 2. 8 8～3. 4 4 g/L の Pt を担持することができた。また、熱膨張係数は 0. 8 9～0. 9 4  $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は 1 2. 8～1 4. 3 MPa で、ともに目標値を満足している。

#### 【0 0 6 1】

##### （実施例 6～1 0）

上記実施例 3～5 と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を低酸素濃度雰囲気とする代わりに、真空度 6. 7  $\times 10^{-4}$  Pa（5  $\times 10^{-6}$  Torr）の減圧雰囲気とした以外は同様の方法で、それぞれハニカム構造体を製作した（実施例 6～8）。また、上記実施例 4 と同じコーディエライト化原料を使用し、あるいは、上記実施例 5 と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を還元ガスである水素雰囲気として、同様の方法で焼成したものをそれぞれ製作した（実施例 9、1 0）。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表 2 に併記した。

#### 【0 0 6 2】

これら実施例 6～1 0 においても、比較例 2～7 に比べて、ハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数の減少、コーディエライト結晶の  $b_0$  軸の格子定数の減少が見られ、酸素欠陥が形成されていることがわかる。また、Pt の担持量は溶媒が水の場合で 1. 0 1～3. 1 0 g/L、溶媒がエタノールの場合は 5. 5 6～1 4. 6 2 g/L であり、熱膨張係数は

$0.85 \sim 0.98 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は  $10.7 \sim 15.1 \text{ MPa}$  で、ともに目標値を満足している。

【0063】

(実施例 11～18)

コーディエライト化原料として、Si 源の 10% を Si より価数の小さい元素の酸化物である、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  または  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  とし、さらにタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料を、実施例 1 と同様の方法で、ハニカム形状に成形し、脱脂した後、大気雰囲気中、 $1390^\circ\text{C}$  で 2 時間保持することにより焼成した（実施例 11、12）。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表 3 に記した。

【0064】

【表 3】

サンプル	置換原料	焼成雰囲気	酸素量 (wt%)	酸素数	格子定数 $b_0$ (Å)	Pt 担持量 (g/L)		熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	圧壊強度 (MPa)	備考
						水溶液	IPA-溶液			
実施例 11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	大気雰囲気	46.5	17.0	16.98	0.23	2.62	0.86	12.5	SiをFeで置換
実施例 12	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	大気雰囲気	45.5	16.6	16.98	0.15	5.31	0.89	16.7	SiをGaで置換
実施例 13	GeO <sub>2</sub>	大気雰囲気	48.5	17.7	17.01	1.24	1.80	0.74	14.1	AlをGeで置換
実施例 14	MoO <sub>3</sub>	大気雰囲気	48.5	17.7	16.98	0.69	0.67	0.80	11.9	AlをMoで置換
実施例 15	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	大気雰囲気	49.5	18.1	16.96	0.28	3.96	0.68	13.3	MgをFeで置換
実施例 16	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	大気雰囲気	49.0	17.9	17.01	0.41	0.71	0.62	14.8	MgをGaで置換
実施例 17	GeO <sub>2</sub>	大気雰囲気	48.5	17.7	17.02	0.90	2.04	0.57	12.2	MgをGeで置換
実施例 18	MoO <sub>3</sub>	大気雰囲気	52.0	19.0	17.01	0.27	1.25	0.95	10.8	MgをMoで置換
実施例 19	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	減圧雰囲気 6.7×10 <sup>-4</sup> Pa	45.0	16.5	16.96	0.48	2.77	0.91	10.5	SiをFeで置換
実施例 20	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	減圧雰囲気 6.7×10 <sup>-4</sup> Pa	44.5	16.3	16.96	0.25	6.29	0.93	11.0	SiをGaで置換
実施例 21	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	水素雰囲気	44.0	16.1	16.94	0.68	10.15	0.98	10.0	SiをFeで置換
実施例 22	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	水素雰囲気	43.0	15.7	16.94	0.56	8.69	0.95	10.6	SiをGaで置換
実施例 23	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	窒素雰囲気 (O <sub>2</sub> :0%)	46.5	17.0	16.98	0.25	3.01	0.85	12.4	SiをFeで置換
実施例 24	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	酸素雰囲気 (O <sub>2</sub> :100%)	45.5	16.6	16.98	0.20	4.98	0.90	16.6	SiをGaで置換

【 0 0 6 5 】

また、コーディエライト化原料として、Al 源の 10% を Al より価数の大きい元素の酸化物である、 $\text{GeO}_2$  または  $\text{MoO}_3$  とし、さらにタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合したもの（実施例 13、14）、Mg 源の 10% を Mg より価数の大きい元素の酸化物である、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$  とし、さらにタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合したもの（実施例 15～18）についても、実施例 11 と同様の方法で成形、脱脂、焼成を行ってコーディエライトハニカム構造体を製作した。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表 3 に併記した。

## 【0066】

実施例 11、12 では、コーディエライトの構成元素である Si を価数の小さな元素で置換しているため、比較例 1 よりハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の  $b_0$  軸の格子定数が小さくなって、酸素欠陥が形成されていることがわかる。また、Pt 担持量は、溶媒が水の場合で 0.15～0.23 g/L、溶媒がエタノールの場合は 2.62～5.31 g/L の Pt を担持することができ、熱膨張係数は  $0.86 \sim 0.89 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は 12.5～16.7 MPa で、ともに目標値を満足している。

## 【0067】

実施例 13～18 では、コーディエライトの構成元素である Al、Mg を価数の大きな元素で置換しているため、比較例 1 よりハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が増加するとともに、コーディエライト結晶の  $b_0$  軸の格子定数が変化しており、格子欠陥が形成されていることがわかる。このハニカム構造体の Pt 担持量は、溶媒が水の場合で 0.27～1.24 g/L、溶媒がエタノールの場合は 0.67～3.96 g/L であり、結晶格子中に格子欠陥が形成されることによっても、Pt を担持量を増大可能であることがわかる。また、熱膨張係数は  $0.57 \sim 0.95 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は 10.8～14.8 MPa で、ともに目標値を満足している。

【0068】

(実施例 19～22)

実施例 11、12と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気は大気雰囲気とする代わりに、真空度  $6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  ( $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ) の減圧雰囲気とした以外は同様の方法で、それぞれハニカム構造体を製作した(実施例 19、20)。また、実施例 11、12と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を還元ガスである水素雰囲気とした場合についても、同様にしてハニカム構造体を製作した(実施例 21、22)。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表 3 に併記した。

【0069】

実施例 19～22では、コーディエライトの構成元素である Si を価数の小さな元素で置換しているため、比較例 1 よりハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の  $b_0$  軸の格子定数が小さくなって、酸素欠陥が形成されていることがわかる。このハニカム構造体の Pt 担持量は、溶媒が水の場合で  $0.25 \sim 0.68 \text{ g/L}$ 、溶媒がエタノールの場合は  $2.77 \sim 10.15 \text{ g/L}$  であった。また、熱膨張係数は  $0.91 \sim 0.98 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は  $10.0 \sim 11.0 \text{ MPa}$  で、ともに目標値を満足している。

【0070】

(実施例 23、24)

実施例 11と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を大気雰囲気とする代わりに窒素雰囲気(酸素濃度: 0%)とした以外は同様の方法でハニカム構造体を製作した(実施例 23)。また、実施例 12と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を大気雰囲気とする代わりに酸素雰囲気(酸素濃度: 100%)とした以外は同様の方法でハニカム構造体を製作した(実施例 24)。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表 3 に併記した。

【0071】

実施例 23、24では、コーディエライトの構成元素である Si を価数の小さな

な元素で置換しているため、比較例 1 よりハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の  $b_0$  軸の格子定数が小さくなって、酸素欠陥が形成されていることがわかる。ここで、実施例 23、24 を比較すると、焼成雰囲気中の酸素濃度が異なるにもかかわらず、これらの特性には大きな違いはない。このことから、焼成雰囲気中の酸素濃度は、これら特性には影響を与えないことがわかる。このハニカム構造体の Pt 担持量は、溶媒が水の場合で 0.20～0.25 g/L、溶媒がエタノールの場合 3.01～4.98 g/L であった。また、熱膨張係数は 0.85～0.90  $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は 12.4～16.6 MPa で、ともに目標値を満足している。

## 【0072】

(実施例 25～36)

コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、実施例 1 と同様の方法で、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、ハニカム形状に成形して、加熱、脱脂を行った後、大気雰囲気中、1390℃で2時間保持することにより焼成した。得られたコーディエライトハニカム構造体を室温まで冷却した後、熱衝撃温度差+水温の温度まで再加熱して水中に投入することにより熱衝撃を与えた。熱衝撃温度差は表4に示すように150～900℃の範囲で変化させた(実施例25～30)。また、コーディエライトハニカム構造体を焼成した後の冷却過程において、熱衝撃温度差+室温の温度まで冷却されたところでハニカム構造体の流路方向に空気を吹き付けることにより熱衝撃を与えた。熱衝撃温度差は表4に示すように150～900℃の範囲で変化させた(実施例31～36)。

## 【0073】

【表 4】

サンプル	熱衝撃温度差 (°C)	Pt 担持量 (g/L)		熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	圧壊強度 (MPa)	備考
		水溶液	イタノール溶液			
実施例 25	150	1.35	3.43	0.29	16.8	再加熱
実施例 26	300	1.57	4.22	0.29	15.9	再加熱
実施例 27	450	0.88	3.18	0.32	15.1	再加熱
実施例 28	600	0.90	4.26	0.37	14.2	再加熱
実施例 29	750	1.44	4.61	0.37	13.6	再加熱
実施例 30	900	1.06	4.77	0.36	13.0	再加熱
実施例 31	150	0.98	3.33	0.29	17.0	冷却過程
実施例 32	300	1.64	4.13	0.28	16.1	冷却過程
実施例 33	450	1.33	3.76	0.34	15.3	冷却過程
実施例 34	600	1.20	4.01	0.38	14.8	冷却過程
実施例 35	750	1.03	4.35	0.37	14.0	冷却過程
実施例 36	900	1.10	4.44	0.39	13.2	冷却過程

【0074】

この熱衝撃を与えたハニカム構造体を電子顕微鏡で観察したところ、コーディエライト結晶層とアモルファス層の境界部において、幅 10 nm 以下の微細なクラックが多数形成されているのが確認された。さらに、得られたハニカム構造体の、Pt 担持量、熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を同様の方法で評価し、結果を表 4 に併記した。表 4 に明らかなように、Pt 担持量は、溶媒が水の場合で 0



． 88～1． 64 g/L、溶媒がエタノールの場合は 3． 18～4． 77 g/L  
であり、微細なクラックの形成が、Pt の担持を可能にしていることがわかる。  
また、熱膨張係数は  $0． 28 \sim 0． 39 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は 1  
3． 0～17． 0 MPa で、ともに目標値を満足している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】  $\gamma$ -アルミナで被覆することなく、必要量の触媒成分を担持可能なコーディエライトハニカム構造体を得る。

【解決手段】 コーディエライト化原料を、減圧雰囲気または還元雰囲気で焼成することにより、結晶格子中に酸素欠陥を形成させ、あるいは、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる元素で置換することにより、酸素欠陥または格子欠陥を形成して、これら欠陥において触媒成分を担持させる。 $\gamma$ -アルミナで比表面積を増加させる必要がないので、低熱容量かつ低圧損で、熱膨張係数の低い触媒担体とすることができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004695]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

氏 名 株式会社日本自動車部品総合研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日	1996年10月 8日
[変更理由]	名称変更
住 所	愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名	株式会社デンソー